

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240798

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

C09D183/00  
C08G 77/08  
C08G 77/50  
C08K 5/00  
C08K 5/07  
C08L 83/06  
C08L 83/14  
C09D 5/25  
H01L 21/312  
H01L 21/316  
H01L 21/768

(21)Application number : 2000-052017

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 28.02.2000

(72)Inventor : HAYASHI EIJI  
JO YOSHIHIDE  
HASEGAWA KOICHI  
SHIODA ATSUSHI  
YAMADA KINJI

## (54) FILM-FORMING COMPOSITION AND ELECTRICAL FILM-FORMING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a film-forming composition yielding a coated film which has a uniform thickness and has an excellent mechanical strength, crack resistance and CMP resistance and a low dielectric constant.

SOLUTION: The film-forming composition contains (A); a hydrolysate and/or condensate of at least one compound chosen from the group of  $R1aSi(OR2)4-a$ , wherein R1 is hydrogen, fluorine or a monovalent organic group; R2 is a monovalent organic group; and a is an integer of 0-2 and  $R3b(R4O)3-bSi-(R7)d-Si(OR5)3-cR6c$  wherein R3, R4, R5 and R6 are each a monovalent organic group; b and c are each 0-2; R7 is oxygen or a  $-(CH2)n$  group; n is 1-6; and d is 0 or 1 and (B);  $HO-(SiR8R9O)eH$  wherein R8 and R9 are each a monovalent organic group; and e is an integer of 2-100.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240798

(P2001-240798A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	ノート (参考)
C 0 9 D 183/00		C 0 9 D 183/00	4 J 0 0 2
C 0 8 G 77/08		C 0 8 G 77/08	4 J 0 3 5
77/50		77/50	4 J 0 3 8
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	5 F 0 3 3
5/07		5/07	5 F 0 5 8
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-52017(P2000-52017)

(22) 出願日 平成12年2月28日 (2000.2.28)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 林 英治

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 徐 榮秀

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 長谷川 公一

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

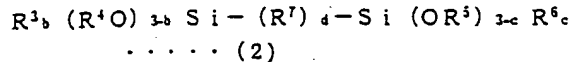
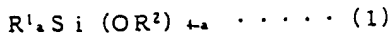
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 均一な厚さで、塗膜の機械的強度やクラック耐性やCMP耐性に優れ、かつ低比誘電率の塗膜が得られる膜形成用組成物を得る。

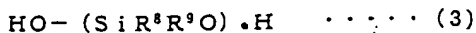
【解決手段】 (A) ;  $R^1_a Si(OR^2)_4$ 、( $R^1$ は水素、フッ素、1価の有機基、 $R^2$ は1価の有機基、 $a$ は0~2の整数) および  $R^3_b(R^4O)_c Si-(R^7)_d-Si(OR^5)_e R^6$ 、( $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、1価の有機基を示し、 $b$ および $c$ は、0~2の数、 $R^7$ は酸素または $-(CH_2)_n-$ 基、 $n$ は1~6を、 $d$ は0または1を示す。) からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方と、(B) ;  $HO-(SiR^8R^9O)_e H$  ( $R^8$ および $R^9$ は、1価の有機基、 $e$ は2~100の整数) を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式 (1) で表される化合物



( $R^1, R^4, R^5$  および  $R^6$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $b$  および  $c$  は、同一でも異なってもよく、0~2の数値を示し、 $R^7$  は酸素原子または  $-(CH_2)_n-$  で表される基を示し、 $n$  は1~6を、 $d$  は0または1を示す。) からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方と (B) 下記一般式 (3) で表される化合物



( $R^8$  および  $R^9$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $e$  は2~100の整数を示す。) を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】  $\beta$ -ジケトン、250~450℃に沸点または分解温度を有する化合物、界面活性剤の群から選ばれる少なくとも1種をさらに含有することを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 前記 (A) 成分と (B) 成分が下記一般式 (4) で表される金属のキレート化合物、



( $R^{10}$  はキレート剤、 $M$  は金属原子、 $R^{11}$  は炭素数2~5のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示し、 $g$  は金属  $M$  の原子価、 $f$  は0~ $g$ の整数を表す。) 酸性触媒および塩基性触媒の群から選ばれる少なくとも1種の存在下に加水分解されることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 (A) 成分に対する (B) 成分の使用割合が、(A) 成分100重量部 (完全加水分解縮合物換算) で (B) 成分0.2~20重量部であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 請求項1~4記載の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【0002】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、塗膜の機械的強度やクラック耐性やCMP (Chemical Mechanical Polishing) 耐性に優れ、かつ低比誘電率の塗膜が得られる膜形成用組成物に関する。

【0003】

【従来の技術】 従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成され

( $R^1$  は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 $R^2$  は1価の有機基を示し、 $a$  は0~2の整数を表す。) および (A-2) 下記一般式 (2) で表される化合物

たシリカ ( $SiO_2$ ) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低比誘電率で表面硬度特性に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

【0004】 そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低比誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

【0005】 また、WO96/00758号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマ性に優れたシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

【0006】 さらに、特開平3-20377号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在化で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

【0007】 しかし、上記のようにシラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合わせた場合、塗膜の機械的強度やクラック耐性やCMP耐性や低比誘電率などをバランスよく有するものではない。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、低比誘電率特性、クラック耐性、基板との密着性等のバランスにも優れた層間絶縁膜用材料を提供することを目的とする。



..... (2)

( $R^1$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ および $R^6$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $b$ および $c$ は、同一でも異なってもよく、0~2の数値を示し、 $R^7$ は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ で表される基を示し、 $n$ は1~6を、 $d$ は0または1を示す。) からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方と (B) 下記一般式 (3) で表される化合物



( $R^8$ および $R^9$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $e$ は2~100の整数を示す。) を含有することを特徴とする膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料を提供するものである。

[0010]

【発明の実施の形態】 (A) 成分

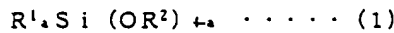
(A-1) 成分

上記一般式 (1) において、 $R^1$ および $R^2$ の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式

(1) において、 $R^1$ は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに酸素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式 (1) において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

[0011] 一般式 (1) で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ- $n$ -プロポキシシラン、トリ- $iso$ -プロポキシシラン、トリ- $n$ -ブトキシシラン、トリ- $sec$ -ブトキシシラン、トリ- $tert$ -ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ- $n$ -プロポキシシラン、フルオロトリ- $iso$ -プロポキシシラン、フルオロトリ- $n$ -ブトキシシラン、フルオロトリ- $sec$ -ブトキシシラン、フルオロトリ- $tert$ -ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -ブ

[0009] 本発明は、(A) (A-1) 下記一般式 (1) で表される化合物



( $R^1$ は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 $R^2$ は1価の有機基を示し、 $a$ は0~2の整数を表す。) および (A-2) 下記一般式 (2) で表される化合物

10 ロボキシシラン、テトラ- $iso$ -プロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシラン、テトラ- $sec$ -ブトキシシラン、テトラ- $tert$ -ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなど；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- $n$ -プロポキシシラン、メチルトリ- $iso$ -プロポキシシラン、メチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、メチルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、メチルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ- $n$ -プロポキシシラン、エチルトリ- $iso$ -プロポキシシラン、エチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、エチルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、エチルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ- $n$ -プロポキシシラン、ビニルトリ- $iso$ -プロポキシシラン、ビニルトリ- $n$ -ブトキシシラン、ビニルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、ビニルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリ- $n$ -プロポキシシラン、 $n$ -プロピルトリ- $iso$ -プロポキシシラン、 $n$ -プロピルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $n$ -プロピルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、 $n$ -プロピルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、 $n$ -プロピルトリフェノキシシラン、 $i$ -プロピルトリメトキシシラン、 $i$ -プロピルトリエトキシシラン、 $i$ -プロピルトリ- $n$ -プロポキシシラン、 $i$ -プロピルトリ- $iso$ -プロポキシシラン、 $i$ -プロピルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $i$ -プロピルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、 $i$ -プロピルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、 $i$ -プロピルトリフェノキシシラン、 $n$ -ブチルトリメトキシシラン、 $n$ -ブチルトリエトキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $n$ -プロポキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $iso$ -プロポキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $sec$ -ブトキシシラン、 $n$ -ブチルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、 $n$ -ブチルトリフェノキシシラン、 $sec$ -ブチルトリメトキシシラン、 $sec$ -ブチル- $i$ -トリエトキシシラン、 $sec$ -ブチル- $n$ -プロポキシシラン、 $sec$ -ブチル- $iso$ -プロポキシシラン、 $sec$ -ブチル- $n$ -ブト

キシシラン、sec-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリ-iso-プロポキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-プロポキシシラン、ジメチルジ-iso-プロポキシシラン、ジメチルジ-n-ブトキシシラン、ジメチルジ-sec-ブトキシシラン、ジメチルジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ-n-プロポキシシラン、ジエチルジ-iso-プロポキシシラン、ジエチルジ-n-ブトキシシラン、ジエチルジ-sec-ブトキシシラン、ジエチルジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-プロピルジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-フェノキシシラン、ジ-iso-プロピルジメトキシシラン、ジ-iso-プロピルジエトキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-n-プロポキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-iso-プロポキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-n-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-フェノキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-ブチルジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-ブチルジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-sec-ブトキシシラン、ジ

-n-ブチルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-n-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-iso-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-iso-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ-n-プロポキシシラン、ジフェニルジ-iso-プロポキシシラン、ジフェニルジ-n-ブトキシシラン、ジフェニルジ-sec-ブトキシシラン、ジフェニルジ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；を挙げることができる。これらのうち好ましいものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシランが挙げられ、特に好ましい例として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランを挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

[0012] (A-2) 成分

上記一般式(2)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。

【0013】また、一般式(2)のR<sup>1</sup>である2価の有機基としては、メチレン基、炭素数2~6のアルキレン基などを挙げることができる。一般式(2)のうち、R<sup>1</sup>が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0014】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0015】一般式(2)においてdが0の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェニキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラ

メトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、一般式(2)においてR<sup>1</sup>が-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-で表される基の化合物としては、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(ヘキサメトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)エタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)エタン、ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1, 3-ビス(ヘキサメトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ヘキサエトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ヘキサフェノキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(メトキシジフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェニキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラ

ン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタンを、好ましい例として挙げることができる。本発明において、(A)成分としては、上記(A-1)成分および(A-2)成分、もしくはいずれか一方を用い、(A-1)成分および(A-2)成分はそれぞれ2種以上用いることもできる。

#### 【0016】(B)成分

上記一般式(3)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(3)で表される化合物の具体例としては、末端ヒドロキシポリジメチルシロキサン、末端ヒドロキシポリジエチルシロキサン、末端ヒドロキシポリジビニルシロキサン、末端ヒドロキシポリジフェニルシロキサン、末端ヒドロキシポリジメチルシロキサン-ポリジフェニルシロキサン共重合体などを挙げることができ、末端ヒドロキシポリジメチルシロキサン、末端ヒドロキシポリジフェニルシロキサン、末端ヒドロキシポリジメチルシロキサン-ポリジフェニルシロキサン共重合体が好ましい。

【0017】ポリマーの繰り返し数としては、一般式(3)中の $e$ が2~100、好ましくは2~50である。これら(C)成分は1種または2種以上と同じに使用しても良い。本発明において、(A)成分に対する(B)成分の使用割合は、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)で(B)成分0.2~20重量部である。(B)成分の使用割合が20重量部を超えると塗膜の耐熱性が劣化する。本発明において、加水分解とは、上記(A)成分に含まれる $R^2O$ -基、 $R^4O$ -基、および $R^5O$ -基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物が生成することである。

【0018】本発明において縮合とは(A)成分の加水分解物のシラノール基および(B)成分のシラノール基が縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも生成することを包含した概念である。なお、加水分解縮合物の重量平均分子量は、通常、1,000~120,000、好ましくは1,200~100,000程度であ

る。本発明において(A)成分を加水分解する際には、触媒を使用することが好ましく、その触媒としては、一般式(4)で示される金属キレート化合物、酸性触媒、塩基性触媒を挙げることができる。

【0019】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $n$ -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $i$ -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $n$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $sec$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- $tert$ -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $n$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $sec$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- $tert$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $n$ -プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $i$ -プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $n$ -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $sec$ -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- $tert$ -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $n$ -プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $i$ -プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $sec$ -ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- $tert$ -ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $n$ -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $sec$ -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- $tert$ -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $n$ -プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $i$ -プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $n$ -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $sec$ -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- $tert$ -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナ-

ト)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタンなどのチタンキレート化合物;トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリー・n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリー・i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリー・n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリー・sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリー・t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ・n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ・i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ・n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ・sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ・t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ・n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ・i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ・n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ・sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ・t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリー・n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリー・i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリー・n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリー・sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリー・t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ・n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ・i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ・n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ・sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ・t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ・n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ・i-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ・n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ・sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ・t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルア

セトアセテート)ジルコニウム、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物;トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物;などを挙げることができる。

【0020】酸性触媒としては、有機酸および無機酸を挙げることができる。有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘブタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シユウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。

【0021】塩基性触媒としては、有機塩基および無機塩基を挙げることができる。有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピベリジン、ピコリン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

【0022】これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基が好ましく、より好ましくは、チタンキレート化合物、アルミキレート化合物、有機酸、有機塩基を挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。上記触媒の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対して、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。また、触媒は、前記溶剤中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。本発



明の膜形成用組成物は、(A)成分を触媒と水の存在下で反応させた加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方と(B)成分を有機溶剤に溶解または分散してなる。本発明に使用する有機溶剤としては、例えば、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、*i*-プロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチ

ルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルベンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジ

エチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルホンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。

【0023】これらの中で、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルを挙げることができる。特に好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルが特に好ましい。これら有機溶剤は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0024】本発明の膜形成用組成物は、下記のとおり製造することができる。具体的には、(A)成分を溶解させた有機溶剤中に水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は、有機溶剤中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0~100℃、好ましくは15~80℃である。また、膜形成用組成物を構成するにあたり、組成物中の沸点100℃以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100℃以下のアルコールは、上記(A-1)成分ならびに(A-2)成分の加水分解および/またはその縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。

【0025】本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにβ-ジケトン、250~450℃に有機ポリマー、界面活性剤、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、などの成分を添加してもよい。β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどの1種または2種以上である。本発明において、膜形成用組成物中のβ-ジケトン含有量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して通常0.1~100重量部、好ましくは0.2~80重量部の範囲である。このような範囲でβ-ジケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成用組成物の塗膜均一性などの特性が低下するおそれが少ない。このβ-ジケトンは、(A)成分の加水分解、縮合反応後に添加することが好ましい。

【0026】250~450℃に沸点または分解温度を有する化合物としては有機ポリマーを挙げることができ

る。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリレート重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などが挙げられる。

【0027】具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

【0028】- (A) o - (B) p -  
- (A) o - (B) p - (A) q -

(式中、Aは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-で表される基を、Bは-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-で表される基を示し、oは1~90、pは10~99、qは0~90の数を示す)

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げることができる。

【0029】これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。(メタ)アクリル系重合体としては、ポリオキシエチル基、ポリオキシプロピル基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基の群より選ばれた少なくとも1種を有する(メタ)アクリル系重合体が挙げられる。上記(メタ)アクリル系重合体は、アクリル酸、

メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸誘導体、上記官能基を有するメタクリル酸誘導体、上記官能基を有さないアクリル酸エステルおよび上記官能基を有さないメタクリル酸エステルより構成される。上記官能基を有するアクリル酸誘導体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシポリプロピレングリコールアクリレート、エトキシジプロピレングリコールアクリレート、エトキシポリプロピレングリコールアクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルアクリレート、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、グリシジルアクリレートなどのモノアクリレート類；ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどのジアクリレート類；などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0030】上記官能基を有するメタクリル酸誘導体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジプロピレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、エトキシジプロピレングリコールメタクリレート、エトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、グリシジルメタクリレートなどのモノメタクリレート類；ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリレート類；などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0031】上記官能基を有さないアクリル酸エステル

の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、テトラデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシプロピルアクリレート、2-エトキシプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルカルビトールアクリレート、ノニルフェニルアクリレート、ノニルフェニルカルビトールアクリレート、ジシクロペンチルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレートなどのモノアクリレート類；エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジアクリレート、2, 2-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパンなどのジアクリレート類；トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのトリアクリレート類；ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどのテトラアクリレート類などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0032】上記官能基を有さないメタクリル酸エステルの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-メトキシプロピルメタクリレート、2-エトキシプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルカルビトールメタクリレート、ノニルフェニルメタクリレート、ノニルフェニルカルビトールメタクリレート、ジシクロペンチルオキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタク

リレート、イソボルニルメタクリレートなどのモノメタクリレート類；エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシジエチルフェニル)プロパンなどのジメタクリレート類；トリメチロールエタントリエタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリレート類などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤を挙げることができる。

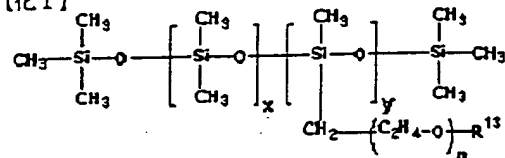
【0033】フッ素系界面活性剤としては、例えば1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、パーフロロデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エチルスルホンニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、市販品としてはメガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-10

00、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15(株)ネオス)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。シリコン系界面活性剤としては、例えばSH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製などを用いることが出来る。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAに相当する下記一般式(5)で表される重合体が特に好ましい。

一般式(5)

【0034】

【化1】



【0035】さらに本発明の組成物にはコロイド状シリカまたはコロイド状アルミナをさらに含有していてもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30nm、好ましくは10~20nm、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0036】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5nm程度、2回塗りでは厚さ0.1~3nm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600℃程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンズなどを使用することが出来る。加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴ

ン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、比誘電率特性、塗膜の低吸湿性に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜や層間絶縁膜のエッチングストッパー、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

#### 【0037】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および％は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量％であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

#### 【0038】重量平均分子量 (Mw)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム (モデル150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工 (株) 製のSHODEX A-80M (長さ50cm)

測定温度：40℃

流速：1cc/分

#### 【0039】比誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で100℃で1分間、200℃で1分間基板を乾燥し、さらに420℃の窒素雰囲気中のホットプレート中で30分基板を焼成した。得られた基板の上にアルミニウムを蒸着し、比誘電率評価用基板を作製した。比誘電率は、横川・ヒューレットパッカード (株) 製のHP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメーターを用いて、10kHzにおける容量値から算出した。

#### 【0040】クラック耐性

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で100℃で1分間、200℃で1分間基板を乾燥し、さらに420℃の窒素雰囲気中のホットプレート中で30分基板を焼成した。この際の最終的な塗膜の膜厚は1.2μmとした。得られた塗膜付き基板を60℃の温水中に1時間浸漬し、塗膜の外観を35万ルクスの表面観察用ランプで観察し、下記基準で評価した。

○：塗膜表面にクラックが認められない。

×：塗膜表面にクラックが認められる。

#### 【0041】塗膜の弾性率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で100℃で1分間、200℃で1分間基板を乾燥し、さらに420℃の窒素雰囲気中のホットプレート中で30分基板を焼成した。この基板をナノインデントーXP (ナノインストルメント社製) を用いて連続剛体測定法により弾性率を測定した。

#### 10 【0042】塗膜のCMP耐性

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で100℃で1分間、200℃で1分間基板を乾燥し、さらに420℃の窒素雰囲気中のホットプレート中で30分基板を焼成した。得られた塗膜を以下の条件で研磨した。

【0043】スラリー：シリカー過酸化水素系

研磨圧力：300g/cm<sup>2</sup>

研磨時間：60秒

CMP後の塗膜の外観を35万ルクスの表面観察用ランプで観察し、下記基準で評価した。

：変化無し

×：塗膜に傷や剥がれが確認される

#### 【0044】合成例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン77.04g、テトラメトキシシラン24.05gとテトラキス (アセチルアセトナート) チタン0.48gを、プロピレングリコールモノプロピルエーテル290gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を55℃に安定させた。次に、イオン交換水84gを1時間かけて溶液に添加した。その後、55℃で4時間反応させたのち、アセチルアセトン25gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールと水を含む溶液を149gエバポレーションで除去し、反応液①を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、8,500であった。

#### 合成例2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン77.04gとテトラメトキシシラン24.05gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル290gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を55℃に安定させた。次に、無水マレイン酸1.5gを溶解させたイオン交換水84gを1時間かけて溶液に添加した。その後、55℃で4時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールと水を含む溶液を149gエバポレーションで除去し、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、1,850であった。

#### 【0045】合成例3

50 石英製セパラブルフラスコ中に、エタノール570g、

イオン交換水160gと10%メチルアミン水溶液90gを添加し、液温を50℃に安定させた。次に、メルトリメトキシシラン14.5gとテトラエトキシシラン20.0gの混合液を1分間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル200gを添加し、50℃で反応液からメタノール、エタノール、水、メチルアミンとプロピレングリコールモノプロピルエーテルを含む溶液を930gエバポレーションで除去し、反応液③を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、124,400であった。

#### 【0046】実施例1

合成例1で得られた反応液①100gにNBX-15 0.006gと重量平均分子量約700の末端ヒドロキ

シポリジメチルシロキサン0.25g添加し、を0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の比誘電率を評価したところ、2.62と低い値であった。塗膜のクラック耐性を評価したところ、表面にクラックは認められなかった。また、塗膜の弾性率を評価したところ5.1GPaと高い値であった。また、塗膜のCMP耐性を評価したところ、表面に傷は認められなかった。

#### 【0047】実施例2～6

表1に示す組成で実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0048】

【表1】

実施例	反応液	添加剤	比誘電率	弾性率 (GPa)	クラック耐性	CMP耐性
1	① 100g	NBX-15 0.006g, 重量平均分子量約700の末端ヒドロキシポリジメチルシロキサン 0.25g	2.62	5.1	○	○
2	① 100g	重量平均分子量約700の末端ヒドロキシポリジメチルシロキサン 1.0g	2.59	5.0	○	○
3	① 100g	重量平均分子量約1400の末端ヒドロキシポリジメチルシロキサン 3.0g	2.57	5.0	○	○
4	② 100g	SH28PA 0.006g, 重量平均分子量約700の末端ヒドロキシポリジメチルシロキサン 1.0g	2.65	5.3	○	○
5	③ 100g	重量平均分子量約700の末端ヒドロキシポリジメチルシロキサン 0.5g	2.25	5.0	○	○
6	② 100g	SH28PA 0.006g, 重量平均分子量約700の末端ヒドロキシポリジメチルシロキサン 1.0g, 重量平均分子量約2000のプロピレングリコール 5.0g	2.38	4.3	○	○

#### 【0049】比較例1

比較合成例1で得られた反応液①のみを使用した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の比誘電率を評価したところ、2.63と低い値であり、水浸漬後の塗膜クラックとCMP後の表面傷が認められた。

#### 【0050】

【発明の効果】本発明によれば、アルコキシシランの加水分解および縮合物もしくはいずれか一方と末端ヒドロキシポリシロキサンを含有する溶液を使用することで、低比誘電率、クラック耐性、弾性率、CMP耐性などのバランスに優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 L	83/06	C 0 8 L	83/06
	83/14		83/14
C 0 9 D	5/25	C 0 9 D	5/25
H 0 1 L	21/312	H 0 1 L	21/312
	21/316		21/316
	21/768		21/90
			C
			G
			S
(72)発明者 塩田 淳	東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内	F ターム(参考)	4J002 CP031 CP051 EE046 FD316 GQ01 GQ05 4J035 BA03 CA051 CA061 EA01 EB03 EB04 EA01 HB03 LB20 4J038 DL031 DL071 DL081 DL161 EA176 EA186 EA236 JA11 JA34 JA37 JA38 JA39 JA40 JB01 JB03 JB09 JB23 JB31 JC25 JC32 JC38 KA04 KA06 KA09 NA04 NA11 NA17 NA21 PA19 PB09 PB11 PC02 PC03 PC08 5F033 QQ48 RR21 SS22 SS30 TT03 XX01 XX06 XX17 XX24 5F058 AA02 AA10 AC03 AD05 AF04 AH02
(72)発明者 山田 欣司	東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内		